

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年1月15日 (15.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/004910 A1

(51) 国際特許分類7: B02C 17/00

939-2753 富山県婦負郡婦中町 笹倉635 日産化学
工業株式会社 富山研究開発センター内 Toyama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008475

(74) 代理人: 尊 経夫, 外(HANABUSA,Tsuneo et al.); 〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台3丁目2番地 新
御茶ノ水アーバントリニティ 尊特許事務所内 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2003年7月3日 (03.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-195742 2002年7月4日 (04.07.2002) JP

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo (JP).

(84) 指定国(広域): ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 太田 勇夫
(OTA,Isao) [JP/JP]; 〒939-2753 富山県婦負郡婦中町
笹倉635 日産化学工業株式会社 富山研究開発センター内 Toyama (JP). 谷本 健二 (TANIMOTO,Kenji) [JP/JP]; 〒939-2753 富山県婦負郡婦中町 笹倉635 日産化
学工業株式会社 富山研究開発センター内 Toyama (JP). 山田 元 (YAMADA,Gen) [JP/JP]; 〒939-2753 富山県婦負郡婦中町 笹倉635 日産化
学工業株式会社 富山研究開発センター内 Toyama (JP). 高熊 紀之 (TAKAKUMA,Noriyuki) [JP/JP]; 〒添付公開書類:
— 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイドスノート」を参照。

(54) Title: CERIUM COMPOUND MILLING METHOD USING BALL MILL

(54) 発明の名称: ボールミル装置を用いたセリウム化合物の粉碎方法

(57) Abstract: A method of milling a cerium compound by means of a ball mill using a milling medium, characterized in that the ratio H_b/r of the radius r of a cylindrical ball mill container and the depth H_b of the milling medium in the ball mill container disposed horizontally is 1.2 to 1.9, and the ball mill container is rotated at a rotational speed which is 50% or less of the critical rotational speed $N_c = 299/r^{1/2}$ of the ball mill container converted from the radius r expressed in centimeter. The milling method can be a wet or dry type, and the cerium compound is preferably cerium oxide. The method can be used to produce a cerium compound slurry.(57) 要約: セリウム化合物を粉碎メディアを用いてボールミル装置により粉碎する方法において、円筒状のボ
ールミル容器の半径 r と水平に設置された該ボールミル容器中での粉碎メディアの深さ H_b との比 H_b/r が 1.2 ~
1.9 であり、且つセンチメートルで示される半径 r から換算されるボールミル容器の臨界回転速度 $N_c = 299/r^{1/2}$ の 50% 以下の回転速度で行うことを特徴とするセリウム化合物の粉碎方法。該粉碎は湿式又は乾式で行わ
れ、該セリウム化合物は好ましくは酸化セリウムである。該方法によりセリウム化合物スラリーも製造できる。

WO 2004/004910 A1

明細書

ボールミル装置を用いたセリウム化合物の粉碎方法

技術分野

本発明は、ボールミル装置を用い酸化セリウム粒子に適した粉碎方法に関する。

背景技術

ボールミル粉碎装置の粉碎効果を支配する物理的要因は、ボールミル容器に関しては、大きさ（半径 r ）及び回転速度 r p mがある。またビーズに関しては、ビーズの充填量（ここではビーズの充填量の深さ H_b とボールミル容器の半径 r (cm) との比 H_b/r 、又は容器の内容積に対する割合で示す。）、ビーズの材質、ビーズの径、ビーズの形状（球状、円柱状など）が挙げられる。これらの物理的要因のうち、ビーズの充填量は、 H_b/r が 1. 0 (ボールミル容器の内容積に対して 50 %) の時、消費動力が最大になり最も粉碎効率が良いことが知られている。

しかしひビーズの充填量が 30 %以下 (H_b/r では 0. 6 以下) のようにビーズ量が少ない場合、ボールが容器の内壁に沿って滑りはじめて著しく内壁を損傷するため、実際の生産工程では、ビーズ量をボールミル容器の全容積の 1/3 から 1/2 (H_b/r では 0. 66 ~ 1. 0) に保つのが一般的である。

ボールミル粉碎ではボールはミルの動きにつれて回転方向に徐々に高く持ち上げられ、やがてボールの下に何も支えがなくなる所まで上昇すると、ボールは多くのボールと共になだれ運動に巻き込まれて、あちこちにぶつかりながらボールの表面を滑り転がってミルの下方に落ちていく（なだれ現象）。

さらにミルの回転速度が増加すると、ボールはなだれ現象というよりも蒸気が充満した空間中に滝のように落下するようになる（滝現象）。

またさらに回転速度が増大すると、遠心力のためにボールはミルの内壁に付着したままミルが回転するようになる（固着現象／固着状態）。

固着状態では全く分散が行われないことは明かである（ボールとミルとは相対

的に全く動かない)。また滝現象状態ではボールとミル内壁の損傷が大きく、また分散も不十分である。したがってこれらの現象は望ましくない状態で、なだれ現象状態の時のみ顔料分散が非常に効果的に行われ、これこそボールミル分散における理想状態であるとされている。

容器の回転速度については、 r の単位をセンチメートルで表した場合、なだれ現象が生じる最適回転速度 $N_o = (203 - 0.60r) / r^{1/2}$ (r の単位を feet で表した場合には、 $RPMS_o = (37 - 3.3r) / r^{1/2}$) がボールミルでの粉碎における理想状態であると記載されている (例えば、TEMPLE. V. PATTON著、植木憲二監訳、「塗料の流動と顔料分散」、共立出版 (株)、昭和46年発行、202~222頁参照)。ここでなだれ現象が生じる最適回転速度 N_o を表す上記式は、臨界回転速度 N_c が、 $N_c = 60g^{1/2} / 2\pi r^{1/2} = 299 / r^{1/2}$ で得られ、また $N_o = (0.68 - 0.002r) N_c$ (r の単位を feet で表した場合には、 $rpms_o = (0.68 - 0.06r) rpm_c$) であることから導かれることが記載されている。そして、実際の生産工程ではこれらのビーズ充填量及び容器の回転速度で一般的に行われていることも記載されている。

また、ステンレススチール製で直径が 78 mm~199 mm のボールミル装置および 10.2 mm 径のスチール製ビーズでの水酸化アルミニウム粉末の粉碎が記載されている (例えば、加納純也、三尾浩、齋藤文良著、「化学装置」、2001年9月号、50~54頁)。この粉碎条件は、ビーズ充填率を 20~80%、回転数を臨界回転速度の 0.6~1.3 倍で行った試験結果が報告されている。その結果、ビーズ充填率が 40~80% では臨界回転数の 80% で粉碎速度が最大となること、ビーズ径が大きいほど粉碎速度が速くなること、ビーズ充填率が 60% を超えると粉碎速度が低下することが記載されている。

ところで、酸化セリウム粒子は、シリカを主成分とする基板の研磨剤として広く用いられているが、近年スクラッチなどの表面欠陥がない高品質の研磨面が得られる酸化セリウム研磨剤が強く求められている。一方で、生産性を落とさないために研磨速度を維持することも強く求められている。このためスクラッチ発生の原因となる未粉碎の粗大粒子や、研磨速度低下の原因となる過粉碎された微細粒子の数を極力減らした酸化セリウム粒子にしなければならない。即ち、酸化セ

リウム粒子の粒度分布をより一層シャープに制御できる製造方法が求められている。

酸化セリウム粒子を微細化するため部分安定化酸化ジルコニアビーズやアルミニナビーズ等を粉碎メディアとしたボールミル粉碎などが行われるが、酸化セリウムに対してこれらのビーズは非常に硬く、通常行われている粉碎条件では粉碎が過激すぎるため、酸化セリウム微粒子の粒度分布が非常に広くなってしまう。

本発明はこれを解決し、ボールミル装置を用い、粒度分布の狭い酸化セリウム粒子を得る粉碎方法を提供するものである。本発明で得られた酸化セリウム粒子の粒度分布は狭いため、研磨に用いた場合、研磨速度を低下させることなく高品質の研磨面が得られるので、研磨工程の生産性の向上及び低コスト化が可能である。

発明の開示

本発明は第1観点として、セリウム化合物を粉碎メディアを用いてボールミル装置により粉碎する方法において、円筒状のボールミル容器の半径 r と水平に設置された該ボールミル容器中の粉碎メディアの深さ H_b との比 H_b/r が 1.2 ~ 1.9 であり、且つセンチメートルで示される半径 r から換算されるボールミル容器の臨界回転速度 $N_c = 299/r^{1/2}$ の 50% 以下の回転速度で行うことを特徴とするセリウム化合物の粉碎方法、

第2観点として、セリウム化合物の粉碎が湿式又は乾式で行われる第1観点に記載のセリウム化合物の粉碎方法、

第3観点として、セリウム化合物が酸化セリウムである第1観点に記載の方法、

第4観点として、ボールミル容器の回転速度が N_c の 10% 以上で操作される第1観点に記載の方法、

第5観点として、ボールミル容器の半径 r が 5 ~ 50 センチメートルである第1観点に記載の方法、

第6観点として、粉碎メディアが、部分安定化ジルコニアのボールである第1観点に記載の方法、

第7観点として、粉碎メディアの直径が 0.3 ~ 25 ミリメートルである第1

観点に記載の方法、

第8観点として、ジルコニウムを酸化第二セリウムに換算したセリウム化合物に対して100 ppm～10000 ppmの割合で含有している第1観点に記載の方法、

第9観点として、水溶性アルカリシリケートを添加し、セリウム化合物を含有するスラリーのpHを8～13に調整した後に湿式粉碎が行われ、非晶質なシリカで被覆されたセリウム化合物が得られるものである第1観点に記載の方法、

第10観点として、水溶性アルカリシリケートが珪酸リチウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、又は水酸化4級アンモニウムシリケートである第9観点に記載の方法、及び

第11観点として、セリウム化合物を含有する水性又は有機溶媒の媒体から粉碎メディアを用いてボールミル装置によりセリウム化合物のスラリーを製造する方法において、円筒状のボールミル容器の半径 r と水平に設置された該ボールミル容器中の粉碎メディアの深さ H_b との比 H_b/r が1.2～1.9であり、且つセンチメートルで表される半径 r を用いたボールミル容器の臨界回転速度 $N_c = 299/r^{1/2}$ の50%以下の回転速度で行うことを特徴とするセリウム化合物スラリーの製造方法である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、セリウム化合物を粉碎メディアを用いてボールミル装置により粉碎する方法において、円筒状のボールミル容器の半径 r と水平に設置された該ボールミル容器中の粉碎メディアの深さ H_b との比 H_b/r が1.2～1.9であり、且つセンチメートルで示される半径 r から換算されるボールミル容器の臨界回転速度 $N_c = 299/r^{1/2}$ の50%以下の回転速度で行うことを特徴とするセリウム化合物の粉碎方法である。

本発明は、粉末状のセリウム化合物を乾式で粉碎する方法と、セリウム化合物を含有する水性又は有機溶媒の媒体を湿式で粉碎する方法で行うことができる。

即ち湿式法においては、セリウム化合物を含有する水性又は有機溶媒の媒体から粉碎メディアを用いてボールミル装置によりセリウム化合物のスラリーを製造

する方法において、円筒状のボールミル容器の半径 r と水平に設置された該ボールミル容器中の粉碎メディアの深さ H_b との比 H_b/r が 1.2 ~ 1.9 であり、且つセンチメートルで表される半径 r を用いたボールミル容器の臨界回転速度 N_c の 50% 以下の回転速度で行うことによりセリウム化合物スラリーを製造することができる。

本発明で用いられるセリウム化合物は酸化セリウムを好ましく用いることができる。研磨メディアと共にボールミル容器に入れるこれらの酸化セリウムには、市販の数 ~ 10 数 μm の六角板状の炭酸セリウムを 400 ~ 1200°C で焼成することにより得られる粒子径 0.1 μm 以上、好ましくは 0.1 ~ 100 μm の範囲の酸化セリウム粒子を使用することができる。また平均粒子径が 1 μm 以下又は数 μm の市販の酸化セリウム粉末も使用することができる。

また酸化セリウムに限らず、炭酸セリウムなどの非水溶性セリウム化合物を用いることも可能である。

ボールミル容器の半径を大きくすると容器の回転により持ち上げられるビーズのポテンシャルが大きくなり、自然落下による衝撃エネルギーが大きくなるため過粉碎されて微細粒子が出来やすい。特にセリウム化合物、例えば酸化セリウムのような比較的柔らかい物質をジルコニア等の比較的堅いメディアで粉碎する際は、この半径 r の範囲は重要である。本発明に用いられるボールミル容器は半径 r が 5 ~ 25 cm の範囲で使用することが好ましい。

ビーズの充填量は、ビーズの充填量の深さ H_b とボールミル容器の半径 r に対する比 H_b/r が 1.2 ~ 1.9 (内容積に対して 63 ~ 97%) であり、通常のボールミルを用いる粉碎で使用される場合 (例えば H_b/r として 0.63 ~ 1.0、内容積に対して 33 ~ 50%) に比べて高い値に設定されている。これにより、通常の粉体の粉碎で理想とされるビーズのなだれ現象が繰り返される状態を発生しない条件で粉碎することができる。

H_b/r を 1.2 ~ 1.9 の範囲に設定した場合、粉碎メディアと共にボールミル内に入る粉碎物 (乾式粉碎の場合はセリウム化合物、湿式粉碎の場合はセリウム化合物を含有する水性又は有機溶媒スラリー) は、粉碎メディア : 粉碎物の容積比で 1 : 0.5 ~ 1 : 1.2 の範囲の量である。この割合で粉碎メディア

と粉碎物をボールミル容器に入れた場合、両者を合わせた容器内の容積は、全容積に対し 6.5 ~ 9.9.5 % となる。また粉碎スラリーは、水性又は有機溶媒中にセリウム化合物を固体分濃度で 1 ~ 70 重量% 含有するものである。

またボールミル容器の回転速度を、臨界回転速度の 50 % 以下で、しかも分散が効率的に行われるとされるなだれ現象を生じる最適回転速度 $N_o = (203 - 0.60r) / r^{1/2}$ の 80 % 以下にすることにより、通常の粉碎で理想とされるビーズのなだれ現象が繰り返される状態を発生する条件を除外した。

本発明では、臨界回転速度 N_o の 10 % から 50 % の回転速度の範囲で粉碎が行われる。この回転速度は、なだれ現象が生じる最適回転速度 $N_o = (203 - 0.60r) / r^{1/2}$ の 20 % から 80 % の範囲の回転速度に相当する。このように本発明では、一般的に言われる粉碎効率が最も良いとされる粉碎条件から逸脱した条件を選択することにより、粒度分布の狭いセリウム化合物、特に酸化セリウム粒子が得られる。そして、湿式法を選択することにより、酸化セリウムスラリーを製造することができる。

この様に通常の粒子の最適粉碎条件に比べ、本発明のセリウム化合物の粉碎では、粒径の小さい粉碎メディアを多く用いることと、ボールミルの回転速度を低くすることで、セリウム化合物、とりわけ酸化セリウムの粉碎時の粒度分布を狭くすることができる。

ビーズをアームやディスクで強制的に回転させる粉碎方式のサンドグラインダーやアトライターなどは、ビーズの充填量の深さ H_b とボールミル容器の半径 r に対する比 H_b / r が 1.2 ~ 1.9 (内容積に対して 63 ~ 97 %) の粉碎条件で行われている。しかし粉碎メディアを強制回転するため、局所的な過粉碎は避けがたい。そのため微細粒子が多く生成し、粒度分布がシャープな酸化セリウム粒子が得られにくい。

ボールミル容器の半径 r を 50 cm より大きくすると、持ち上げられるビーズのポテンシャルエネルギーが大きくなり自然落下による衝突エネルギーが大きくなるため、過粉碎が起こり粉碎粒子の粒度分布がブロードになるので好ましくない。また容器の半径 r が 5 cm より小さいと、バッヂ当たりの粉碎量が少な過ぎてコストが非常に高くなり好ましくない。このため容器の半径 r は、5 cm 以上

50 cm以下が好ましく、更に10 cm以上40 cm以下がより好ましい。

ビーズの充填量の深さ H_b とボールミル容器の半径 r に対する比 H_b/r が1.9（内容積に対して97%）を越えると粉碎速度が著しく低下するため経済的でない。ビーズの充填量の深さ H_b とボールミル容器の半径 r に対する比 H_b/r が1.2～1.9（ビーズの充填量では内容積に対して63～97%）が好ましく、更に H_b/r は1.2～1.7がより好ましい。

ビーズの材質は、酸化セリウムより硬い部分安定化ジルコニア、アルミナ、ムライト、シリカが好ましく、このうちビーズの磨耗が少ない部分安定化ジルコニアが最も好ましい。

ビーズの大きさは、0.3～25 mm ϕ が好ましい。ビーズの大きさが0.3 mm ϕ より小さくなるとビーズの自重が小さくなりすぎ粉碎効率が著しく低下する。またビーズの大きさが25 mm ϕ より大きくなるとビーズ同士の衝突エネルギーが大きくなり、局所的に過粉碎が起こり微細粒子が生成しやすくなる。

部分安定化ジルコニアビーズを使用した粉碎の場合、粉碎後のセリウム化合物スラリー中にジルコニウム元素が混入してくることは避けられない。上記のセリウム化合物が酸化第二セリウムである場合、ジルコニウム元素は酸化第二セリウムに対して100 ppm～1000 ppm含まれることとなるが、その形態はジルコニア微細粒子として存在するため、それ自体も研磨剤として活用することができる。

本発明のセリウム化合物の粉碎方法、とりわけ酸化セリウム粒子の製造方法においては、湿式粉碎でも乾式粉碎でも適応が可能である。

湿式法では粉碎する際に水溶性の分散剤として硝酸、塩酸、酢酸などの酸を使用することができる。しかし、長時間湿式粉碎すると酸性スラリーのpHが上昇し、酸化第二セリウムの等電点pH=5に近づくためスラリーが凝集しやすくなり粉碎性が悪くなる恐れがある。

このため本発明は湿式粉碎する工程では、シリカを含有する水溶性アルカリの分散剤を添加して酸化第二セリウム粒子を非晶質なシリカで被覆し、しかも酸化第二セリウムの等電点より高いpH8～13にスラリーを調整する。これにより、酸化第二セリウム粒子が負に帯電して、スラリーが常に分散状態を保つので、均

一な湿式粉碎を長時間行うことができる。シリカを含有する水溶性アルカリの分散剤として珪酸リチウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化4級アンモニウムシリケート等の水溶性アルカリシリケート又はシリカゾルが挙げられ、(S_iO₂) / (CeO₂) の重量比で0.001から1の範囲で添加することができる。

本発明のボールミル容器の材質は、ステンレス、鉄などの金属、アルミナ、ムライトなどのセラミックス、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エンジニアリングプラスチックスなどの樹脂が挙げられるが、粉碎時の不純物の混入や材質の硬さを考慮すると樹脂製容器が好ましい。

本発明で得られるセリウム化合物は、遠心沈降法の測定粒子径で50～600nmの範囲にあり、従来の粉碎方法よりも400nmを越える粗大粒子の全粒子中に占める割合が少ない。また30nm未満の微細粒子の全粒子中に占める割合も少なく、このような粒度分布が狭いセリウム化合物の粒子を製造することができる。

湿式法で粉碎する場合は、セリウム化合物を10～60重量%で含有するpH3～11の水性媒体を用いて1～72時間にわたり粉碎することにより、上記粒子径と粒度分布を有するセリウム化合物を10～60重量%で含有するpH3～11のセリウム化合物スラリーが得られる。特に酸化セリウムを含有する水性媒体から酸化セリウムスラリーを製造するのに有用である。

実施例

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。実施例において採用した分析法は下記の通りである。

(1) pH測定

pH計(㈱東亜電波工業製、HM-30S)を用いて測定した。

(2) 電気伝導度の測定

電気伝導度計(㈱東亜電波工業製、CM-30G)を用いて測定した。

(3) 遠心沈降法による粒子径の測定

遠心沈降法粒子径測定装置(㈱島津製作所製、CP-3)を用いてD50の平

均粒子径を測定し、遠心沈降法による粒子径とした。

(4) レーザー回折法による粒子径の測定

レーザー回折法粒子径測定装置 (MARVERN 社製、MASTERSIZER 2000) を用いて D 50 の平均粒子径を測定し、レーザー回折法による平均粒子径とした。

(5) ガス吸着法による比表面積から換算した粒子径

水性酸化セリウムスラリーを所定の条件で乾燥した試料を窒素吸着法比表面積計 (QUANTACHROME 社製、MONOSORB MS-16 型) を用いて比表面積 S_w (m^2/g) を測定し、球体粒子として換算して粒子径 (B E T 法換算粒子径) を求めた。

(6) 小粒子量の測定方法

純水で固形分 1.7 重量%に希釀した粉碎スラリー 3.7 g を 50 ml の遠心管に仕込み 3000 rpm (G = 1000) で 10 分間遠心分離した後、上澄み液を 22.5 g 採取し、110 °C で乾燥して得られた粉末の重量を遠心前のスラリー中の固形分で割り、小粒子量を求めた。この小粒子を透過型電子顕微鏡で観察したところ、30 nm より小さい粒子であった。

(7) 大粒子の B E T 法粒子径の測定方法

純水で固形分 1.5 重量%に希釀した粉碎スラリー 11.5 g を 100 ml のガラス製沈降管に仕込み、1 日後、底部から 2 ml のスラリーを回収した。回収したスラリーを所定の条件で乾燥した後、(4) と同様に比表面積値を測定し B E T 法粒子径を求め、大粒子の B E T 法換算粒子径とした。

(8) 走査型電子顕微鏡による観察

試料を走査型電子顕微鏡 (日本電子㈱製、FE-SEM S-4100) にて、その観察試料の電子顕微鏡写真を撮影して観察した。

(9) 粉末X線回折の測定

X線回折装置 (日本電子㈱製、JEOL JDX-8200T) を用いて測定した。

(10) 酸化第二セリウムの等電点の測定

酸化第二セリウムとして 1 重量% のスラリーを調整し、ゼーターサイザー HS 3000 (MARVERN 社製) で等電点の測定した。

(11) 熱酸化膜の研磨速度の測定

熱酸化膜の研磨前後の膜厚を膜厚計 NANOSPEC (NANOMETRICS 社製) で測定し、

研磨速度を計算した。

実施例 1

走査型電子顕微鏡観察で $0.2 \sim 3 \mu\text{m}$ の棒状粒子を有し、レーザー回折法の平均粒子径が $3.2 \mu\text{m}$ 、また BET 法での比表面積が $128 \text{ m}^2/\text{g}$ である市販の酸化セリウム 150 kg を 1 m^3 ガス焼成炉中、 1100°C で 5 時間焼成し、黄白色の粉末を得た。得られた粉体を X 線回折装置で測定したところ、回折角度 $2\theta = 28.6^\circ, 47.5^\circ$ 及び 56.4° に主ピークを検出し、これは ASTM カード 34-394 に記載の立方晶系の結晶性酸化セリウムの特性ピークと一致した。走査型電子顕微鏡で観察したところ、この酸化セリウム焼成粉は $150 \sim 300 \text{ nm}$ の一次粒子径を有する凝集粒子であった。また比表面積は $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

半径 $15 \text{ cm} \times$ 長さ 34 cm のポリエチレン製容器に $1 \text{ mm} \phi$ の部分安定化ジルコニアビーズ 59 kg を仕込み（この時、 $H_b/r = 1.4$ であり、ビーズ充填量は 71% であった。）、更に 1100°C 焼成で得られた酸化セリウム粉末 5.9 kg 、純水 11.8 kg 及び 10% 硝酸 47 g を仕込んだ。この容器の臨界回転速度 $N_c = 77 \text{ rpm}$ の 39% に相当する回転速度である 30 rpm で、18 時間粉碎を行った。これにより、固形分濃度 33 重量%、pH 5.9、電気伝導度 $318 \mu\text{m}/\text{S}$ の水性酸化第二セリウムスラリーを得た。このスラリーを 30°C で乾燥した粉の比表面積は $7.1 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、BET 法換算粒子径は 117 nm であった。また走査型電子顕微鏡観察での粒子径は $100 \sim 300 \text{ nm}$ であり、遠心沈降法での平均粒子径は 260 nm であった。また 30 nm より小さい小粒子の割合は 1.5% であり、大粒子の BET 法換算粒子径は 140 nm であった。レーザー回折法での平均粒子径の $\pm 30\%$ 以内の粒子径に含まれる粒子が全粒子中に占める割合（%）は 66% であった。またジルコニウム元素を酸化第二セリウムに対して 1300 ppm 含有していた。

実施例 2

半径 $15 \text{ cm} \times$ 長さ 73 cm のポリエチレンライニングを有するボールミル容

器に1 mm ϕ のジルコニアビーズ 135 kg 仕込み (この時、 $H_b/r = 1.4$ であり、ビーズ充填量は 70 % であった。)、更に実施例 1 の 1100°C 焼成で得られた酸化セリウム粉末 13.5 kg、純水 27.0 kg 及び 10 % 硝酸 107 g を仕込んだ。この容器の臨界回転速度 $N_c = 77 \text{ rpm}$ の 45 % に相当する 35 rpm で 16 時間粉碎を行った。これにより、固体分濃度 33 重量%、pH 5.8、電気伝導度 350 $\mu\text{m}/\text{s}$ の水性酸化第二セリウムスラリーを得た。このスラリーを 300°C で乾燥した粉の比表面積は $7.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、BET 法換算粒子径は 114 nm であった。また走査型電子顕微鏡観察での粒子径は 100 ~ 300 nm であり、遠心沈降法での平均粒子径は 280 nm であった。また 30 nm より小さい小粒子の割合は 1.3 % で、大粒子の BET 法換算粒子径は 138 nm であった。レーザー回折法での平均粒子径の $\pm 30\%$ 以内の粒子径に含まれる粒子が全粒子中に占める割合 (%) は 63 % であった。またジルコニウム元素を酸化第二セリウムに対して 1200 ppm 含有していた。

実施例 3

市販の純度 99.9 % の炭酸セリウム粉末 (レーザー回折法の平均粒子径が 38 μm) 1600 g を電気炉中、350°C で 5 時間焼成した後、そのまま 900°C まで昇温し、900°C で 15 時間焼成して、黄白色の粉末 800 g を得た。得られた粉体を X 線回折装置で測定したところ、回折角度 $2\theta = 28.6^\circ, 47.5^\circ$ 及び 56.4° に主ピークを検出し、これは ASTM カード 34-394 に記載の立方晶系の結晶性酸化セリウムの特性ピークと一致した。走査型電子顕微鏡で観察したところ、この酸化セリウム焼成粉は 100 ~ 200 nm の一次粒子径を有する凝集粒子であった。また比表面積は $4.6 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。この酸化第二セリウムの等電点は pH = 5 であった。

市販の 25 % の水酸化テトラメチルアンモニウム 20 g と純水 165 g を混合した水溶液にディスパーで攪拌しながら 95 % テトラエトキシシラン 21 g を添加し、pH 12.8、電気伝導度 8110 $\mu\text{m}/\text{s}$ 、 SiO_2 濃度が 2.9 重量% の珪酸アルカリである水酸化テトラメチルアンモニウムシリケート水溶液を作成した。

半径 6.5 cm × 長さ 23 cm のポリエチレン製容器に 1 mm φ の部分安定化ジルコニアビーズ 6 kg を仕込み（この時、 $H_b/r = 1.2$ であり、ビーズ充填量は 60 % であった。）、得られた酸化セリウム粉末 578 g、純水 372 g 及び $(\text{SiO}_2) / (\text{CeO}_2)$ の重量比で 0.01 に相当する水酸化テトラメチルアンモニウムシリケート水溶液 206 g を仕込んだ。この容器の臨界回転速度 $N_c = 120 \text{ rpm}$ の 50 % に相当する回転速度である 60 rpm で 32 時間粉碎を行った。粉碎後、純水を用いてビーズ分離を行い、固形分濃度 20 重量%、pH 11.9、電気伝導度 $1734 \mu \text{m}/\text{S}$ の水性酸化第二セリウムスラリー（A-1）を得た。ここで得られた酸化第二セリウムの等電点は pH 3.8 であった。このスラリーを 300 °C で乾燥した粉の比表面積は $15.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、BET 法換算粒子径は 55 nm であった。また走査型電子顕微鏡観察での粒子径は 100 ~ 200 nm であり、レーザー回折法での平均粒子径は 113 nm であった。またレーザー回折法での平均粒子径の ± 30 % 以内の粒子径に含まれる粒子が全粒子中に占める割合（%）は 59 % であった。30 nm より小さい小粒子の割合は 7.9 % であり、大粒子の BET 法換算粒子径は 70 nm であった。またジルコニウム元素を酸化第二セリウムに対して 2760 ppm 含有していた。

比較例 1

半径 15 cm × 長さ 34 cm のポリエチレン製容器に 1 mm φ のジルコニアビーズ 25.1 kg を仕込み（この時、 $H_b/r = 0.66$ であり、ビーズ充填量は 30 % であった。）、更に実施例 1 で得られた酸化セリウム粉末 2.5 kg、純水 5.0 kg 及び 10 % 硝酸 20 g を仕込み、この容器の臨界回転速度 $N_c = 77 \text{ rpm}$ の 39 % に相当する 30 rpm で 12 時間粉碎を行うことにより、固形分濃度 33 重量%、pH 5.9、電気伝導度 $318 \mu \text{m}/\text{S}$ の水性酸化第二セリウムスラリーを得た。このスラリーを 300 °C で乾燥した粉の比表面積は 7.4 m^2/g であり、BET 法換算粒子径は 113 nm であった。また走査型電子顕微鏡観察での一次粒子径は 30 ~ 300 nm であり、遠心沈降法での平均粒子径は 290 nm であった。また 30 nm より小さい小粒子の割合は 2.5 % であり、大粒子の BET 法換算粒子径は 163 nm であった。レーザー回折法での平均粒

子径の±30%以内の粒子径に含まれる粒子が全粒子中に占める割合(%)は41%であった。

比較例2

半径37cm×長さ73cmのナイロン製容器に1mmφのジルコニアビーズ169kgを仕込み(この時、 $H_b/r = 0.42$ であり、ビーズ充填量は15%であった)、更に実施例1で得られた酸化セリウム粉末16.7kg、純水33.8kg及び10%硝酸134gを仕込み、この容器の臨界回転速度 $N_c = 49\text{ rpm}$ の25%に相当する12rpmで13時間粉碎することにより、固形分濃度33重量%、pH5.5、電気伝導度 $248\mu\text{m}/\text{S}$ の水性酸化第二セリウムスラリーを得た。このスラリーを300°Cで乾燥した粉の比表面積は $7.2\text{ m}^2/\text{g}$ であり、BET法換算粒子径は116nmであった。また走査型電子顕微鏡観察での粒子径は25~300nmであり、遠心沈降法での平均粒子径は290nmであった。また30nmより小さい小粒子の割合は3.0%であり、大粒子のBET法換算粒子径は168nmであった。レーザー回折法での平均粒子径の±30%以内の粒子径に含まれる粒子が全粒子中に占める割合(%)は39%であった。

比較例3

半径15cm×長さ73cmのナイロン製容器に1mmφのジルコニアビーズ135kgを仕込み(この時、 $H_b/r = 1.4$ であり、ビーズ充填量は70%であった)、更に実施例1で得られた酸化セリウム粉末13.5kg、純水27.0kg及び10%硝酸107gを仕込み、この容器の臨界回転速度 $N_c = 77\text{ rpm}$ の58%に相当する45rpmで12時間粉碎を行うことにより、固形分濃度33重量%、pH6.3、電気伝導度 $92\mu\text{m}/\text{S}$ の水性酸化第二セリウムスラリーを得た。このスラリーを300°Cで乾燥した粉の比表面積は $7.2\text{ m}^2/\text{g}$ であり、BET法換算粒子径は116nmであった。また走査型電子顕微鏡観察での粒子径は30~300nmであり、遠心沈降法での平均粒子径は340nmであった。また30nmより小さい小粒子の割合は2.3%であり、大粒子の

B E T法換算粒子径は160 nmであった。レーザー回折法での平均粒子径の±30%以内の粒子径に含まれる粒子が全粒子中に占める割合(%)は45%であった。

比較例4

半径6.5 cm×長さ23 cmのポリエチレン製容器に1 mm ϕ の部分安定化ジルコニアビーズ6 kgを仕込み(この時、 $H_b/r = 1.2$ であり、ビーズ充填量は60%であった。)、実施例3と同じ条件で焼成して得られた酸化セリウム粉末578 g、純水372 g及び $(\text{SiO}_2) / (\text{CeO}_2)$ の重量比で0.01に相当する実施例4で作成した水酸化テトラメチルアンモニウムシリケート水溶液206 gを仕込んだ。この容器の臨界回転速度 $N_c = 120 \text{ rpm}$ の75%に相当する回転速度である90 rpmで16時間粉碎を行った。粉碎後、純水を用いてビーズ分離を行い、固形分濃度20重量%、pH 11.3、電気伝導度17.25 $\mu\text{m}/\text{s}$ の水性酸化第二セリウムスラリー(B-1)を得た。このスラリーを300°Cで乾燥した粉の比表面積は15.0 m^2/g であり、B E T法換算粒子径は56 nmであった。また走査型電子顕微鏡観察での粒子径は30~300 nmであり、レーザー回折法での平均粒子径は113 nmであった。またレーザー回折法での平均粒子径の±30%以内の粒子径に含まれる粒子が全粒子中に占める割合(%)は43%であった。また30 nmより小さい小粒子の割合は8.8%であり、大粒子のB E T法換算粒子径は74 nmであった。またジルコニア元素を酸化第二セリウムに対して2900 ppm含有していた。

第1表

項目	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)
実施例 1	15	1.4	30	117	1.5	140	66
実施例 2	15	1.4	35	114	1.3	138	63
実施例 3	6.5	1.2	60	55	7.9	70	59
比較例 1	15	0.66	30	113	2.5	163	41
比較例 2	37	0.42	12	116	3.0	168	39
比較例 3	15	1.4	45	116	2.3	160	45
比較例 4	6.5	1.2	90	56	8.8	74	43

表1中で、項目(I)はボールミル容器の半径(cm)、項目(II)は H_b/r 比、項目(III)は回転速度(rpm)、項目(IV)は水性酸化セリウムスラリーのBET法換算粒子径(nm)、項目(V)は全粒子中に占める30nmより小さい小粒子の割合(%)、項目(VI)は大粒子のBET法換算粒子径、(VII)は平均粒子径の±30%以内の粒子径範囲に含まれる粒子の全粒子中に占める割合(%)である。

実施例3及び比較例4で得られた水性ゾル(A-1、B-1)にポリアクリル酸アンモニウムを酸化第二セリウムに対して100重量%添加した後、酸化第二セリウムの固形分が1重量%になるように純水で希釈して研磨用組成物(a-1、b-1)を調整した。

調整した研磨用組成物を用いた研磨を下記のように行った。

研磨機：テクノライズ(㈱製)、

研磨布：独立発泡ポリウレタン樹脂製研磨布IC-1000(ロデールニッタ(㈱製))、

被研磨物：4インチシリコンウェハー上の熱酸化膜、

回転数：60 rpm、

研磨圧力：500 g/cm²、および

研磨時間：2分間。

表2中に示す研磨面の評価は光学顕微鏡観察によって行い、微小な欠陥が観察

された時は（△）印を記載し、欠陥が全くない時は（◎）印を記載した。

表2

	研磨速度 (Å/分)	研磨面
a-1	800	◎
b-1	750	△

第1表で示した実施例1～2と比較例1～3の水性酸化セリウムスラリーのBET法換算粒子径は、いずれも113～117nmの範囲にあり、ほぼ同等といえる。しかし、実施例1、2と比較例1、2を比較すると、ビーズの充填量の深さ H_b とボールミル容器の半径 r に対する比 H_b/r が小さい（ビーズの充填率が小さい）比較例1及び2は、全粒子中に占める30nmより小さい小粒子の割合が多いこと、及び大粒子のBET法換算粒子径が大きく粗大粒子が多く存在することから、実施例1及び実施例2よりも粒度分布が広いことがわかる。

また、ボールミル容器の回転速度を速くした比較例3も、全粒子中に占める30nmより小さい小粒子の割合が多く、しかも大粒子のBET法換算粒子径が大きいことから粒度分布が広いことがわかる。

分散剤として水酸化テトラメチルアンモニウムシリケート水溶液を添加した実施例3は、ボールミル容器の回転速度を速くした比較例4よりもレーザー回折法での平均粒子径の±30%以内の粒子径に含まれる粒子が全粒子中に占める割合（%）が多く、粒度分布が狭いことがわかる。また全粒子中に占める30nmより小さい小粒子の割合が少なく、しかも大粒子のBET法換算粒子径が小さいことからも粒度分布が狭いことがわかる。また表2に示すように実施例3と比較例4の研磨特性すると、実施例3の方が研磨速度が速く、研磨面の面質が良いことが分かる。

研磨速度と研磨面の平滑性との関係は一般に相反する関係にあるが、本発明で得られるセリウム化合物スラリー中の粒子は、30nm以下の小粒子が全粒子中に占める割合を10%以下としていること、またレーザー回折法での平均粒子径の±30%以内の粒子径に含まれる粒子が全粒子中に占める割合（%）を50%以上とすることで高い研磨速度と良好な平滑性が得ることができる。

産業上の利用可能性

本発明は酸化第二セリウム粒子の粉碎方法に関する。本発明の粉碎方法では、微細粒子と粗大粒子が少なく、粒度分布のシャープな酸化セリウム粒子が得られるため、シリカを主成分とする基板、例えば水晶、フォトマスク用石英ガラス、ガラス製ハードディスク、半導体デバイスの酸化膜の研磨剤として使用した場合に、研磨速度が速く、スクラッチが少なく、高精度で平滑な研磨表面を効率的に得ることができる。

更に本発明の非晶質なシリカで被覆された酸化第二セリウム粒子を含有する水性ゾルは、特にシリカを主成分とする基板、例えば水晶、フォトマスク用石英ガラス、ガラス製ハードディスク、半導体デバイスの酸化膜の研磨において残留物が残りにくく良好な研磨表面を得ることができる。

請求の範囲

1. セリウム化合物を粉碎メディアを用いてボールミル装置により粉碎する方法において、円筒状のボールミル容器の半径 r と水平に設置された該ボールミル容器中の粉碎メディアの深さ H_b との比 H_b/r が $1.2 \sim 1.9$ であり、且つセンチメートルで示される半径 r から換算されるボールミル容器の臨界回転速度 $N_c = 299/r^{1/2}$ の 50% 以下の回転速度で行うことを特徴とするセリウム化合物の粉碎方法。
2. セリウム化合物の粉碎が湿式又は乾式で行われる請求項 1 記載のセリウム化合物の粉碎方法。
3. セリウム化合物が酸化セリウムである請求項 1 記載の方法。
4. ボールミル容器の回転速度が N_c の 10% 以上で操作される請求項記載の方法。
5. ボールミル容器の半径 r が $5 \sim 50$ センチメートルである請求項 1 記載の方法。
6. 粉碎メディアが、部分安定化ジルコニアのボールである請求項 1 記載の方法。
7. 粉碎メディアの直径が $0.3 \sim 25$ ミリメートルである請求項 1 記載の方法。
8. ジルコニウムを酸化第二セリウムに換算したセリウム化合物に対して $100 \text{ ppm} \sim 1000 \text{ ppm}$ の割合で含有している請求項 1 記載の方法。
9. 水溶性アルカリシリケートを添加し、セリウム化合物を含有するスラリーの pH を $8 \sim 13$ に調整した後に湿式粉碎が行われ、非晶質なシリカで被覆されたセリウム化合物が得られるものである請求項 1 記載の方法。
10. 水溶性アルカリシリケートが珪酸リチウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、又は水酸化 4 級アンモニウムシリケートである請求項 9 記載の方法。
11. セリウム化合物を含有する水性又は有機溶媒の媒体から粉碎メディアを用いてボールミル装置によりセリウム化合物のスラリーを製造する方法において、円筒状のボールミル容器の半径 r と水平に設置された該ボールミル容器中で

の粉碎メディアの深さ H_b との比 H_b/r が1.2~1.9であり、且つセンチメートルで表される半径 r を用いたボールミル容器の臨界回転速度 $N_c = 299/r^{1/2}$ の50%以下の回転速度で行うことを特徴とするセリウム化合物スラリーの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B02C17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B02C17/00, C09K3/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2002-212544 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 31 July, 2002 (31.07.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-11
A	JP 2002-186870 A (Canon Inc.), 02 July, 2002 (02.07.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-11
A	JP 2000-109808 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 18 April, 2000 (18.04.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-11

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 September, 2003 (01.09.03)Date of mailing of the international search report
16 September, 2003 (16.09.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17 B02C 17/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17 B02C 17/00, C09K 3/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EA	JP 2002-212544 A (三井金属鉱業株式会社) 2002. 07. 31、全文、全図 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2002-186870 A (キャノン株式会社) 2002. 07. 02、全文、全図 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2000-109808 A (日立化成工業株式会社) 2000. 04. 18、全文、全図 (ファミリーなし)	1-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 09. 03

国際調査報告の発送日 16.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木 良憲

3F 9624



電話番号 03-3581-1101 内線 3351